

1449
1449

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-305022
 (43)Date of publication of application : 22.11.1996

(51)Int.Cl. G03F 7/039
 G03F 7/004
 G03F 7/022
 G03F 7/095
 G03F 7/26
 G03F 7/38
 H01L 21/027

(21)Application number : 07-134731 (71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP
 (22)Date of filing : 08.05.1995 (72)Inventor : NISHI MINEO

(54) COATING COMPOSITION FOR IMPROVING PERFORMANCE OF LITHOGRAPHY AND PATTERN FORMING METHOD USING THE COATING COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a coating compsn. for improving performances of lithography and to provide a pattern forming method using the coating compsn.
 CONSTITUTION: This coating compsn. is an alkali compsn. to be applied on the upper surface of a quinonediazide photoresist compsn. coating film. The coating compsn. is applied on the upper surface of a quinonediazide photoresist compsn. coating film formed on a substrate, irradiated with light to transfer a latent image of a pattern, then heat-treated and developed. Thereby, only by coating one kind of surface coating compsn., a good pattern can easily be formed having resolution, good shape and focal depth of the transferred pattern and little changes in the dimension of the transferred pattern without depending on the coating film thickness.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.04.2002
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
 [Date of final disposal for application]
 [Patent number]
 [Date of registration]
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

【効果】1 種類の表面塗布組成物を塗布するだけの簡単な方法により、高解像にて、転写パターン形状および焦点深度が良好であり、且つ、転写パターン寸法の塗布膜厚による変化が小さく、良好な結果のパターンが形成される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 キノンジアジド系フォトレジスト組成物塗布膜の上面に塗布して使用される塗布組成物であって、アルカリ性であることを特徴とする、リソグラフィにおける性能向上用塗布組成物。

【請求項2】 水溶性である請求項1に記載の塗布組成物。

【請求項3】 感光性酸発生化合物を含有する請求項1又は2に記載の塗布組成物。

【請求項4】 フッ素化合物を含有する請求項1～3の何れかに記載の塗布組成物。

【請求項5】 塗布組成物塗布膜の投射光の波長に対する吸光度が当該投射光の投射により減少する化合物を含有する請求項1～4の何れかに記載の塗布組成物。

【請求項6】 基板上に塗布されたキノンジアジド系フォトレジスト組成物塗布膜の上面に請求項1～5の何れかに記載の塗布組成物を塗布し、光を投射してパターン潜像を転写し、次いで、加熱処理した後に現像を行うことを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、リソグラフィにおける性能向上用塗布組成物および当該塗布組成物を使用したパターン形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、集積回路などの製造に使用される微細加工技術（フォトリソグラフィ技術）は、その加工精度が著しく向上しており、例えば、ダイナミックランダムアクセスメモリ（DRAM）においては、サブミクロンの加工技術が大量生産レベルの技術として確立している。サブミクロンの加工には、露光光源として、 α 線（436nm）、i線（365nm）、KrFエキシマレーザー光（248nm）等の短波長の光が使用され、そして、使用されるフォトレジスト組成物として、種々の高性能なフォトレジスト塗布組成物が提案されている。

【0003】 上記のフォトレジスト塗布組成物（パターン形成方法）に要求される特性としては、より高解像性であることは勿論、転写パターンの形状がより矩形性に近く良好なこと、また、焦点深度が大きいこと等の特性を備えた高性能なフォトレジスト塗布組成物（パターン形成方法）が求められている。斯かる目的達成のため、予め、フォトレジスト塗布組成物をアルカリ処理した後にパターン転写を行う方法、または、フォトレジスト組成物塗布膜上に光阻性材料を塗布し、実効上の投射光のコントラストを向上させる方法などが提案されている（Semicon NEWS, 8, vol 12, 60 (1988)）。

【0004】 また、塗布膜厚による転写されたパターンの寸法変動をより少なくするため、フォトレジスト組成

物塗布膜上にそれとは異なる屈折率をもった透明な膜を形成させ、フォトレジスト組成物塗布膜上面より反射される光と、このフォトレジスト組成物塗布膜上面を通過し、新たに塗布された屈折率が異なる膜上面より反射される光との位相差の干渉を利用し、上記の膜内多重反射の影響を小さくして寸法制御性を向上させる方法が提案されている（特開昭60-149130号公報、特開昭62-62520号公報、特開昭62-62521号公報、特開平5-188598号公報など）。

【0005】 しかしながら、塗布膜のアルカリ処理による方法の場合は、塗布膜の表面全面がアルカリ処理されるため、本来、アルカリ処理を必要としない露光段階までアルカリ処理され、その結果、スカム等の現象が発生すると言う問題がある。また、低屈折率の塗布膜を使用する方法の場合は、プロセス上意味のある低屈折率（1.45以下）を達成する組成物としては、未だ、酸性の組成物しか知られておらず、従って、パターンの寸法変動を小さくすると同時にパターン形状を改善し得る方法は提案されていないのが現状である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記実情に鑑みなされたものであり、その目的は、1種類の表面塗布組成物を塗布するだけの簡単な方法により、高解像にて、転写パターンの形状および焦点深度が良好であり、且つ、転写パターン寸法の塗布膜厚による変化が小さく、良好な結果を与えるパターン形成方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明の第1の要旨は、キノンジアジド系フォトレジスト組成物塗布膜の上面に塗布して使用される塗布組成物であって、アルカリ性であることを特徴とする、リソグラフィにおける性能向上用塗布組成物に存し、第2の要旨は、基板上に塗布されたキノンジアジド系フォトレジスト組成物塗布膜の上面に上記の塗布組成物を塗布し、光を投射してパターン潜像を転写し、次いで、加熱処理した後に現像を行うことを特徴とするパターン形成方法に存する。

【0008】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明は、キノンジアジド系フォトレジスト塗布組成物より成る従来公知のネガ型およびポジ型の双方に適用できるが、特に、ポジ型フォトレジスト塗布組成物に好適である。キノンジアジド系ポジ型のフォトレジスト塗布組成物は、一般的に、アルカリ可溶性樹脂、キノンジアジド化合物、溶剤を含有する。アルカリ可溶性樹脂としては、ノボラック樹脂、ポリヒドロキシステレン若しくはその誘導体、スチレン-無水マレイン酸共重合体等が挙げられるが、ノボラック樹脂、ポリヒドロキシステレン若しくはその誘導体が好適である。ノボラック樹脂は、ヒドロキシ芳香族化合物とカルボニル化合物とを酸性触媒の存在下、加熱重合して得ることが出来る。

【0009】上記のヒドロキシ芳香族化合物としては、例えば、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、3-エチルフェノール、2, 5-キシレノール、3, 5-キシレノール、フェニルフェノール等のアルキル基またはアリール基で置換されているフェノール類；2-メトキシフェノール、4-メトキシフェノール、4-フェノキシフェノール等のアルコキシ又はアリールオキシフェノール類； α -ナフトール、 β -ナフトール、3-メチル- α -ナフトール等のアルキル基で置換されているナフトール類；1, 3-ジヒドロキシベンゼン、1, 3-ジヒドロキシ-2-メチルベンゼン、1, 2, 3-トリヒドロキシベンゼン、1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼン、1, 2, 3-トリヒドロキシ-5-メチルベンゼン等のアルキル基で置換されているポリヒドロキシベンゼン類などが挙げられる。

【0010】上記のカルボニル化合物としては、例えば、フォルムアルデヒド、パラフォルムアルデヒド、アセトアルデヒド等の脂肪族アルデヒド類；ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド等の芳香族アルデヒド類；アセトン等のアルキルケトン類が挙げられる。上記の酸性触媒としては、例えば、塩酸、硫酸、硝酸などが挙げられる。

【0011】ポリヒドロキシル樹脂としては、例えば、4-ヒドロキシル、3-メチル-4-ヒドロキシル、3-クロロ-4-ヒドロキシル等の重合物が挙げられる。ポリヒドロキシル樹脂誘導体としては、上記のポリヒドロキシル樹脂と他の成分との共重合体が挙げられ、他の成分としては、スチレン、4-メチルスチレン、スチルベン等のスチレン誘導体；エチレン、プロピレン等のエチレン誘導体；マレイン酸、2-メチルマレイン酸、*N*-(4-ヒドロキシフェニル)マレイミド等のマレイン酸誘導体；アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル等のアクリル酸誘導体などが挙げられる。

【0012】上記のノボラック樹脂、ポリヒドロキシル樹脂若しくはその誘導体は、必要に応じ、短波長領域の吸光を低くするため、水素などにより還元されているもよく、また、本発明に悪影響を与えない限り、芳香環にハロゲン原子、ニトロ基、エステル基等の置換基を有しているもよい。また、フェノール性の水酸基の一部がトリーチルオキシカーボネート、アセテート等のエステル化合物；メチルエーテル、トリメチルシリルエーテル、テトラヒドロピラニルエーテル等のエーテル化合物として置換されているもよい。

【0013】アルカリ可溶性樹脂の最適な重量平均分子量は、通常2000~30000、好ましくは3000~20000である。また、分別沈殿などにて上記樹脂中の低分子量成分を除いた樹脂、または、分子量の異なる樹脂を2種類以上混合することにより分子量分布を広

くした樹脂を使用することも出来る。

【0014】キノンジアジド化合物としては、通常、1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸などのエステル又はアミド等のオルトキノンジアジド化合物が挙げられ、具体的には、グリセリン、ペンタエリスリトール等のポリヒドロキシアルキル化合物、ノボラック樹脂、ビスフェノールA、4, 4', 4"-トリヒドロキシフェニルメタン、没食子酸エステル、ケルセチン、モリン、ポリヒドロキシベンゾフェノン等のポリヒドロキシ芳香族化合物と1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸などのエステルが挙げられる。これらの中ではフェノール化合物のエステルが特に好ましい。また、1分子中に通常2個以上、好ましくは3個以上のオルトキノンジアジド基を含む感光性材料が好ましい。

【0015】溶媒としては、酢酸エチル、酢酸ブチル、 γ -ブチロラクトン等のカルボン酸エステル類；エチレンジグリコールメチルエーテル、エチレンジグリコールエーテル、プロピレンジグリコールメチルエーテル、プロピレンジグリコールエーテル、ジエチレンジグリコールジメチルエーテル、ジプロピレンジグリコールジメチルエーテル等のグリコールエーテル類；エチレンジグリコールエーテルアセテート、プロピレンジグリコールメチルエーテルアセテート、プロピレンジグリコールメチルエーテルプロピオネート等のグリコールエーテルアルキルカルボン酸エステル類；乳酸メチル、乳酸エチル等のヒドロキシアルキルカルボン酸エステル類；3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、2-メチル-3-エトキシプロピオン酸メチル、2-メチル-3-エトキシプロピオン酸エチル等のアルコキシアルキルカルボン酸エステル類；ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル等のピルビン酸エステル類；メチルエチルケトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類等の単独または2種類以上の混合溶媒が挙げられる。

【0016】キノンジアジド系ボジ型のフォトレジスト塗布組成物における、アルカリ可溶性樹脂の濃度は通常1~30重量%であり、キノンジアジド化合物の濃度は通常0.01~15重量%である。そして、アルカリ可溶性樹脂に対するキノンジアジド化合物の割合は、通常0.001~1.0重量倍である。キノンジアジド系ボジ型のフォトレジスト塗布組成物には、塗布性を向上させるための塗布性改良剤、基板よりの乱反射光の影響を少なくするための吸光性材料、感度向上のための増感剤などの添加剤を添加することが出来る。

【0017】本発明のリソグラフィにおける性能向上用塗布組成物は、上記の様なキノンジアジド系フォトレ

ジスト組成物塗布膜の上面に塗布して使用される。そして、アルカリ性であれば、有機溶媒または水性媒体の何れに溶解されていてよいが、下層に塗布されたキノンジアジド系フォトレジスト組成物塗布膜とのミキシングがないこと、水性の現像液にてフォトレジスト塗布膜と同時に現像、溶解、除去するのが好ましい実施態様となること等の観点から、水性塗布組成物が好ましい。

【0018】水性媒体としては、フッ素原子で置換されていてよいメタノール、エタノール、イソプロパノール等の水と混合し得る有機溶媒を含有してもよい水が使用される。しかしながら、ミキシング防止の観点から、混合する有機溶媒の量は少ない方が好ましく、全媒体に対する割合として、有機溶媒の量は、通常30重量%以下、好ましくは20重量%以下、更に好ましくは10重量%以下である。

【0019】本発明の塗布組成物は、通常、膜形成材料を含有する。斯かる膜形成材料としては、上記と同様の観点から、水溶性のものが好適に使用され、具体的な膜形成材料としては、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルメチルエーテル、プルラン等の水溶性ポリマーが挙げられる。これらの膜形成材料は、後記の水溶性フッ素化合物にて一部または全てを代替してもよい。膜形成材料の使用量は、全塗布組成物に対し、通常0.1~20重量%、好ましくは1~10重量%である。これらの膜形成材料は、屈折率が1.5以上のものが多いのでその使用量は少ない方が好ましい。膜形成材料の一部をフッ素化合物にて代替する方法は、後記の低屈折化のために好ましい実施態様である。

【0020】本発明の塗布組成物のアルカリ性の強さは、塗布組成物液のpHにして、通常7.1~14であり、好ましくは8~13、更に好ましくは8.5~12.5である。アルカリ性度は、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液などの有機アミン等にて調整することが出来る。

【0021】本発明の塗布組成物は、上記の様にアルカリ性であることが必須である。アルカリ性にするにより良好な結果が得られる理由は、アルカリ性条件下にてキノンジアジド化合物がフェノール性化合物のアルカリ可溶性樹脂とカップリング反応し、現像液に対する溶解性が小さくなることにある。そして、上記のカップリング反応の進行は、アルカリ性の強度、雰囲気温度などの条件に左右される。

【0022】従って、アルカリ性の強さは、フォトリソグラフィ工程での例えばベーク工程の条件によっても最適条件が異なるため、これらを総合的に勘案して決定する必要がある。例えば、余りにもアルカリ条件が強すぎる場合は、露光部分の現像液に対する溶解速度を露光後に充分大きくできずにスカム等の現像残りが発生し、また、余りにもアルカリ条件が弱すぎる場合は、本

発明の目的を達成するのが困難となる。

【0023】本発明の塗布組成物に感光性酸発生化合物を添加するならば更に良好な結果が得られる。すなわち、前記した様に、アルカリ処理では露光部分にスカム等の現像残りが発生することがあるが、これは、従来技術では本来アルカリ処理するのが好ましくない露光部分もアルカリ処理されてしまうためプロセス条件設定の好適範囲が狭いことによる。これに対し、本発明の塗布組成物に感光性酸発生化合物を添加するならば、塗布組成物の露光部分は、露光後において酸性に変化させることが出来、その結果、露光部分のアルカリ処理が軽減されて上記のスカム等の現像残りが改善される。

【0024】感光性酸発生化合物としては、ポリハロゲン化炭化水素基を含有する化合物、オニウム塩化合物、スルホン酸エステル化合物、スルホン化合物などが挙げられるが、これらの中では分子内に水可溶性基を持つ水溶性のものが好適に使用される。

【0025】水溶性の感光性酸発生化合物の具体例としては、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスホネート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルフォネート、トリフェニルスルフォニウムプロマイド、トリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロホスホネート、トリフェニルスルフォニウムトリフルオロメタンスルフォネート、ジフェニル（4-メトキシフェニル）スルフォニウムトリフルオロメタンスルフォネート、トリ（4-メトキシフェニル）スルフォニウムトリフルオロメタンスルフォネート、ジフェニル（4-フェニルチオ）フェニル）スルフォニウムトリフルオロメタンスルフォネート、ジフェニル（4-（フェニルチオ）フェニル）スルフォニウムヘキサフルオロホスホネート、ジメチル（4-ヒドロキシナフチル）スルフォニウムトリフルオロメタンスルフォネート、2-ナフトイルメチルテトラメチレンスルフォニウムトリフルオロメタンスルフォネート等のオニウム塩；ベンゼンスルホン酸アミド、p-トルエンスルホン酸アミド、ベンゼンスルホン酸ヒドラジド等のスルホン酸アミド類などが挙げられる。

【0026】感光性酸発生化合物の混合比率は、塗布組成物の溶媒を除いた成分全量に対する混合比率として、通常0.005~0.2重量倍、好ましくは0.01~0.1重量倍である。なお、前記の感光性酸発生化合物の添加量は、塗布組成物液のpHをも勘案して決定され、露光後において、露光部分を酸性にし得る様に調整される。

【0027】更に、本発明の塗布組成物は、その塗布膜の投射光波長に対する屈折率が下層のフォトレジスト組成物塗布膜の屈折率を[m]で表した場合に[m/5]に近く組成にし、且つ、投射光波長をλとした際、本発明の塗布組成物塗布膜の塗布膜厚をλ/4の奇数倍にするならば、前記の膜内多重反射の影響を小さくするこ

とが出来るので好ましい。

【0028】本発明の塗布組成物による塗布膜の好ましい屈折率は、通常のフォトレジスト組成物塗布膜の屈折率が通常1.6~1.7であることから1.25~1.3とされる。しかしながら、実際的には、斯かる低屈折率の塗布膜を得るのは非常に困難であるため、現実的な好適範囲は1.3~1.45である。斯かる屈折率の塗布膜によれば、干渉作用により反射光強度が小さくなり、フォトレジスト組成物塗布膜の塗布膜厚に対する寸法制御性が向上する。

【0029】上記の低屈折率塗布膜を達成するための材料としては、フッ素含有化合物が有効であり、本発明の塗布組成物に水溶性フッ素含有化合物を添加するのが好ましい。好ましい水溶性フッ素含有化合物としては、本出願人によって既に提出された特開平7-64132号明細書に記載された水溶性フッ素化合物、すなわち、1気圧20℃において固体である後述の水溶性フッ素化合物および/または1気圧20℃において液状であり且つ1気圧での沸点が100℃以上である後述の水溶性フッ素化合物が挙げられる。特に、これらの混合物の使用により、前記のポリアクリル酸などの膜形成材料の使用量を少なくすることが出来、しかも、前記の1.45以下の低屈折率の塗布膜を得ることが出来る。フッ素含有化合物の使用量は、膜形成材料と同様、全塗布組成物に対し、通常0.1~20重量%、好ましくは1~10重量%である。

【0030】上記の1気圧20℃において固体である水溶性フッ素化合物としては、好ましくは1気圧25℃において固体である水溶性フッ素化合物であり、更に好ましくは1気圧の沸点が150℃以上、より好ましくは200℃以上、最も好ましくは250℃以上の化合物である。ここに水溶性とは、1気圧下20℃の条件下、前記の水溶性媒体に対し、通常0.1重量%以上、好ましくは1重量%以上溶解することを意味する。

【0031】上記の水溶性フッ素化合物としては、炭素数が通常3~30、好ましくは5~20のパーフルオロアルキルスルホン酸やパーフルオロアルキルカルボン酸が挙げられる。その他の例としては、炭素数が通常8~40、好ましくは9~20のパーフルオロアルキルベンゼンスルホン酸、パーフルオロアルキルオキシベンゼンスルホン酸、パーフルオロアルキルベンゼンカルボン酸、パーフルオロアルキルオキシベンゼンカルボン酸が挙げられる。更にその他の例としては、炭素数が通常4~1000、好ましくは4~500のパーフルオロアルキルポリエーテルスルホン酸やパーフルオロアルキルポリエーテルカルボン酸が挙げられる。これらのフ

ッ素含有酸化合物は、フリーの酸として使用される他、アンモニウム塩、フッ素で置換されていてもよいモノ~テトラアルキルアンモニウム塩などの形態にて使用され、2種類以上の混合物として使用してもよい。

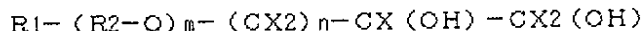
【0032】上記のフッ素含有酸化合物の具体例としては、パーフルオロブタンスルホン酸、パーフルオロヘプタンスルホン酸、パーフルオロオクタンスルホン酸、パーフルオロデカンスルホン酸、パーフルオロブタン酸、パーフルオロアジピン酸、パーフルオロオクタン酸、パーフルオロアゼラリック酸、パーフルオロセバチン酸、パーフルオロ-1,10-デカンジカルボン酸、パーフルオロヘプタオキシベンゼンスルホン酸、パーフルオロ(2-エトキシエタン)スルホン酸、パーフルオロアルキルポリエーテルスルホン酸(例えば、E. I. duPont社製の商品「Nafion」)、パーフルオロ-2,5-ジメチル-3,6-ジオキサノン酸、パーフルオロ-2,5,8-トリメチル-3,6,9-トリオキサドデカン酸、パーフルオロアルキルポリエーテルジカルボン酸などが挙げられる。また、他の固体の水溶性フッ素化合物の具体例としては、2,2,3,3,4,4-ヘキサフルオロペンタン-1,5-ジオール、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロヘキサン-1,6-ジオール等のフルオロアルキルアルコール類、三菱マテリアル(株)製のフッ素系界面活性剤、例えば、「EF-121」(商品名)等が挙げられる。

【0033】一方、前記の1気圧20℃において液状であり且つ1気圧での沸点が100℃以上である水溶性フッ素化合物としては、好ましくは1気圧10℃において液状であり且つ1気圧での沸点が100℃以上、更に好ましくは150℃以上、より好ましくは200℃以上の水溶性フッ素化合物である。ここに水溶性とは、1気圧下20℃の条件下、前記の水溶性媒体に対し、通常0.1重量%以上、好ましくは1重量%以上溶解することを意味する。

【0034】上記の水溶性フッ素化合物としては、例えば、トリフルオロメタンスルホン酸、ヘプタフルオロブタン酸のような酸性化合物も使用し得るが、これらの酸性化合物は、機器の腐食などを抑制するため、多量に使用するのには避けるのが好ましい。斯かる観点から、上記の水溶性フッ素化合物としては、中性の化合物が好ましい。中性水溶性フッ素化合物とは、例えば、下記の化学式で表される化合物が挙げられる。

【0035】

【化1】



【0036】上記の化学式中、R1はフッ素含有アルキル基、R2はフッ素を含有してもよいアルキレン基を表し、Xは水素原子またはフッ素原子を表し、これらは同

一または異なっていてよい。mおよびnは0~5の整数を表す。

【0037】上記の化学式で表される中性水溶性フッ素

化合物の具体例としては、3-(2-パーフルオロヘキシル)エトキシ-1, 2-ジヒドロキシプロパン等が挙げられるが、類似の化合物である α -パーフルオロネニル- ω -メトキシポリオキシエチレンの様なパーフルオアルキルアルコールエチレンオキシド付加物やその末端アルキルエーテル化合物は、露光/現像後において、転写されたパターンを剥離などを惹起するので好ましくない。

【0038】他の中性水溶性フッ素化合物としては、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノール、2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロブタノール、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロペンタノール等のフルオアルキルアルコール類、住友スリーエム(株)製のフッ素系界面活性剤、例えば、商品「FC-171」(パーフルオアルキルアルコキシレート)、「FC-430」(フッ素化アルキルエステル)等が挙げられる。

【0039】上記のフッ素化合物は、単独使用の他、2種類以上の混合物として使用され、特に、1気圧の沸点が100℃以上200℃以下の化合物と200℃以上の化合物との混合物としての使用は好ましい結果を与える。

【0040】前記の固体または液体の水溶性フッ素化合物は、アルキル基の水素原子がフッ素原子に置換された化合物であるが、そのフッ素置換割合は、高い方が好ましく、通常50%、好ましくは70%以上である。

【0041】水溶性フッ素化合物は前記の膜形成材料に添加して使用される。そして、その添加は1種類でもよいが、例えば、固体のフッ素化合物類と液体のフッ素化合物類とを重量割合にて通常10:1~1:20好ましくは5:1~1:10の割合にて混合使用することにより、膜形成材料の使用がなくても良好に低屈折率の塗布膜を形成できる。

【0042】また、投射光の波長に対する塗布膜の吸光度が当該投射光の投射により減少する化合物を本発明の塗布組成物に含有させるならば、フォトレジスト塗布膜内での露光部と未露光部との光のコントラストが向上して高解像性が得られるので好ましい。吸光度の減少割合は、完全変化前後の減少割合として、通常10%以上、好ましくは30%以上、更に好ましくは50%以上である。

【0043】上記の吸光度減少用化合物としては、 α -カルボキシ-N-メチルニトロ、 α -(p-(ジメチルアミノ)フェニル)-N-(4-カルボキシフェニル)ニトロ、 α -(p-(ジエチルアミノ)フェニル)-N-(4-カルボキシフェニル)ニトロ、 α -(p-(ジメチルアミノ)フェニル)-N-(2-メチル-4-カルボキシフェニル)ニトロ、 α -(p-(ジエチルアミノ)フェニル)-N-(2-メチル-4-カルボキシフェニル)ニトロ、 α -(p-(ジメチルアミノ)スチリル)-N-(4-カルボキシフェニル)ニトロ、 α -(p-(ジエチルアミノ)スチリル)-N-(4-カルボキシフェニル)ニトロ、 α -(p-(ジメチルアミノ)スチリル)-N-(2-メチル-4-カルボキシフェニル)ニトロ、 α -(p-(ジエチルアミノ)スチリル)-N-(2-メチル-4-カルボキシフェニル)ニトロ等が挙げられる。

【0044】吸光度減少用化合物の混合比率は、塗布組成物の溶媒を除いた成分全量に対する割合として、通常0.01~0.5重量倍、好ましくは0.1~0.4重量倍である。

【0045】本発明の塗布組成物による塗布膜を使用したパターン形成方法としては、基本的には、フォトレジスト塗布膜上面に保護膜などの塗布膜を形成する通常のキノンジアジド系ポジ型フォトレジストの場合と同様の方法を採用することが出来る。具体的には次の手順を採用することが出来る。

【0046】まず、基板にキノンジアジド系ポジ型フォトレジスト組成物を塗布した後にプリベーク(1)を行って残存する溶媒を蒸発させる。次いで、本発明の塗布組成物をキノンジアジド系ポジ型フォトレジスト組成物塗布膜上に塗布した後にプリベーク(2)を行って残存する溶媒を蒸発させる。なお、プリベーク(1)を省略し、プリベーク(2)にて各ステップの塗布膜の溶媒を同時に蒸発させることも出来、また、プリベーク(2)を省略することも出来る。

【0047】次いで、露光を行ってパターン潜像を形成させる。露光は、 ϵ 線、i線、エキシマレーザ光などによって行うことが出来、本発明の塗布組成物は、これらの全ての露光波長に対応し得る。勿論、露光波長に対する材料などの最適化が行われる。次いで、露光後にベークを行い、そして、現像を行ってパターンを形成させる。現像液としては、通常、有機アミン水溶液が使用され、テトラメチルアンモニウムハイドロキシド及び/又はコリンの水溶液が適宜に使用される。また、現像液との接触に先立ち、本発明の塗布組成物による塗布膜を水にて溶解して除去した後、キノンジアジド系ポジ型フォトレジスト塗布膜と現像液を接触させてもよい。

【0048】【実施例】以下、本発明を実施例によって更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に何ら限定されない。

【0049】(表面塗布組成物調製例A)ヘプタデカフルオロオクタンスルホン酸をテトラメチルアンモニウムヒドロキシドにて中和(中和率100%)した塩3.6g、3-(2-トリデカフルオロヘキシル)エトキシ-1, 2-ジヒドロキシプロパン2.4g、2-ナフトイルメチルテトラメチレンスルフォニウムトリフルオロメタンスルフォネート0.6gを水9.6gに溶解させた。更に、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドにて

組成物溶液のpHを1.0に調整した。この溶液を0.2 μm のフィルターにて濾過して表面塗布組成物Aを調製した。

【0050】(表面塗布組成物調製例B) 表面塗布組成物調製例Aにおいて、2-ナフトイルメチルテトラメチレンスルホニウムトリフルオロメタンスルフォネートを使用しない以外は、表面塗布組成物調製例Aと同様にして表面塗布組成物Bを調製した。

【0051】(表面塗布組成物調製例C) 表面塗布組成物調製例Aにおいて、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドでの中和率を95%に変更し、組成物溶液のpHを3.5に変更した以外は、表面塗布組成物調製例Aと同様にして表面塗布組成物Cを調製した。

【0052】(表面塗布組成物調製例D) ヘプタデカフルオロオクタンスルホン酸をテトラメチルアンモニウムヒドロキシドにて中和(中和率100%)した塩2.0g、3-(2-トリデカフルオロヘキシル)エトキシ-1, 2-ジヒドロキシプロパン4.0g、2-ナフトイルメチルテトラメチレンスルホニウムトリフルオロメタンスルフォネート0.7g、 α -(p-(ジメチルアミノ)フェニル)-N-(4-カルボキシフェニル)ニトロソ2.0gを水91gに加え、更に、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドにて組成物溶液のpHを1.0に調整して溶解させた。この溶液を0.2 μm のフィルターにて濾過して表面塗布組成物Dを調製した。

【0053】実施例1~2及び比較例1~2
三菱化学(株)製のキノンジアジド系ポジ型フォトレジスト(商品名:MCP Ri 6600)を5インチの4枚のシリコンウェハーにそれぞれスピコートし、更に、その中の3枚のシリコンウェハーに表面塗布組成物A~Cをそれぞれ塗布し、ホットプレート上にて70℃で60秒間加熱ベークして塗布膜を乾燥した(実施例1~2及び比較例1)。フォトレジストの塗布膜厚は約1 μm 、表面塗布組成物の塗布膜厚は約670Åであった。

【0054】次いで、ニコン社製i線ステッパー(商品名:NSR1755i7A)にて露光し、ホットプレート上にて120℃で90秒間露光後にベークし、更に、水で表面塗布組成物をリンス除去した後、2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液にて60秒間パドル現像した。0.5 μm のL&S(線幅とスペース幅の比)が1:1に仕上がる露光量にてパターン形状などを観察した。4枚のシリコンウェハーの中の1枚については表面塗布組成物を塗布しないで露光現像を行った(比較例2)。

【0055】その結果、表面塗布組成物Aを使用して露光現像を行った実施例1の場合は、0.34 μm まで矩形性よく解像しており、また、スカムもなく良好であった。また、表面塗布組成物Bを使用して露光現像を行った実施例2の場合は、0.35 μm までパターンの矩形性は良く解像していたが、スカムが若干発生していた。

これに対し、表面塗布組成物Cを使用して露光現像を行った比較例1の場合は、0.36 μm までしか解像しておらず、矩形性も実施例1の場合より劣っていた。また、表面塗布組成物を使用せずに露光現像を行った比較例2の場合は、0.36 μm まで解像していたが、矩形性は実施例1の場合より劣っていた。

【0056】また、焦点深度を測定したところ、表面塗布組成物Aを使用した場合が最も広く、表面塗布組成物Bを使用した場合および表面塗布組成物を使用しなかった場合とは略同等であり、表面塗布組成物Aを使用した場合より劣っていた。

【0057】実施例3及び比較例3
三菱化学(株)製のキノンジアジド系ポジ型フォトレジスト(商品名:MCP Ri 6600)と表面塗布組成物Aを使用し、実施例1と同様にして、複数枚のウェハーに塗布からベークの各操作を行い、フォトレジスト塗布膜厚が約100Åの間隔にて10000~12000Åの範囲となり、表面塗布組成物Aの塗布膜厚が670Åになる様に塗布膜を形成した(実施例3)。また、表面塗布組成物を塗布しない以外は、上記と同様にして、フォトレジスト塗布膜を形成したウェハーを比較のために準備した(比較例3)。

【0058】次いで、実施例1と同様にして露光から現像の各操作を行った。同一露光量での0.5 μm のマスキパターン像の仕上がり線巾を電子顕微鏡によって測定した。その結果、フォトレジスト塗布膜の膜厚変化に対する仕上がり線巾の変化は、表面塗布組成物Aを使用して露光現像を行った実施例3の方が表面塗布組成物を使用せずに露光現像を行った比較例3に比して遙に良好であった。

【0059】実施例4及び比較例4
三菱化学(株)製のキノンジアジド系ポジ型フォトレジスト(商品名:MCP Ri 6600)と表面塗布組成物Dを使用し、表面塗布組成物Dの塗布膜厚を640Åになる様にした以外は、実施例1と同様にして露光から現像の各操作を行った(実施例4)。また、表面塗布組成物を塗布しない以外は同様にしてフォトレジスト塗布膜を形成したウェハーを比較のために準備した(比較例4)。解像度、パターンの矩形性、焦点深度、フォトレジスト塗布膜厚に対するパターン寸法の依存性は、全て、表面塗布組成物Dを使用して露光現像を行った実施例4の方が表面塗布組成物を使用せずに露光現像を行った比較例4に比して良好であった。

【0060】
【発明の効果】以上説明した本発明によれば、1種類の表面塗布組成物を塗布するだけの簡単な方法により、高解像にて、転写パターンの形状および焦点深度が良好であり、且つ、転写パターン寸法の塗布膜厚による変化が小さく、良好な結果のパターンを形成することが出来る。